

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-292143

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 09-103145

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 21.04.1997

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO  
KAWAI KAZUNARI  
DOI RITSUKO  
INOUE SADAHIRO  
OOSAWA TOKUE

## (54) AQUEOUS JET INK OF COLORED MICROCAPSULE DISPERSION TYPE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous jet ink having a fine micro capsule diameter, excellent in dispersion stability and excellent in ink jetting characteristics, etc., by making the jet ink include colored microcapsules comprising a pigment coated with a specified coating film-forming resin in an aqueous medium.

SOLUTION: This aqueous jet ink is obtained by dissolving (B) colored microcapsules produced by coating (A) a pigment (e.g. a quinacridone pigment) with a coating film-forming resin in (C) an aqueous solvent comprising water and, if necessary, an organic solvent. Therein, the content of an ink-soluble resin component in the component B is 0.01-2 wt.%. In order to satisfy the condition, the component B is preferably the neutralization product of a resin having an acid value of 50-180 and a weight-average mol.wt. of 1000-100000 with a base (e.g. triethanolamine), and the ink preferably has a pH of 7.5-9.0. The component A is preferably contained in an amount of 0.5-20 wt.% in the ink.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-292143

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 09-103145

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 21.04.1997

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO  
KAWAI KAZUNARI  
DOI RITSUKO  
INOUE SADAHIRO  
OOSAWA TOKUE

## (54) AQUEOUS JET INK OF COLORED MICROCAPSULE DISPERSION TYPE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aqueous jet ink having a fine micro capsule diameter, excellent in dispersion stability and excellent in ink jetting characteristics, etc., by making the jet ink include colored microcapsules comprising a pigment coated with a specified coating film-forming resin in an aqueous medium.

**SOLUTION:** This aqueous jet ink is obtained by dissolving (B) colored microcapsules produced by coating (A) a pigment (e.g. a quinacridone pigment) with a coating film-forming resin in (C) an aqueous solvent comprising water and, if necessary, an organic solvent. Therein, the content of an ink-soluble resin component in the component B is 0.01-2 wt.%. In order to satisfy the condition, the component B is preferably the neutralization product of a resin having an acid value of 50-180 and a weight-average mol.wt. of 1000-100000 with a base (e.g. triethanolamine), and the ink preferably has a pH of 7.5-9.0. The component A is preferably contained in an amount of 0.5-20 wt.% in the ink.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

## BEST AVAILABLE COPY

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink in which the resinous principle which dissolves into ink among film-forming resin is characterized by being 0.01 to 2 mass % in the ink which contains the coloring microcapsule which covered the pigment with film-forming resin in an aqueous medium.

[Claim 2] Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink according to claim 1 whose pH of ink the acid numbers of film-forming resin are 50-180, and is 7.5-9.0.

[Claim 3] Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink according to claim 1 whose molecular weight of film-forming resin is 10,000 or more.

[Claim 4] Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink according to claim 1 which contains a glycerol in an aqueous medium.

[Claim 5] Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink according to claim 1 to 4 whose acid number is self-water-dispersion resin with which it comes to neutralize some coat formation resin [ at least ] of 50-180 by the base.

[Claim 6] Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink according to claim 5 whose base is an alcoholic amine.

[Claim 7] Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink according to claim 6 whose alcoholic amine is triethanolamine.

[Claim 8] 60-mol% of the acid radical of film-forming resin — the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink according to claim 5 to 7 neutralized by the neutralization index below a considerable amount.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

BEST AVAILABLE COPY

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to coloring microcapsule distributed aqueous jet ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the ink for ink jet record has oily ink and water color ink when it is divided roughly, oily ink has a problem an odor and in respect of toxicity, and is becoming in use [ water color ink ].

[0003] However, since many of conventional water color ink used water soluble dye as a coloring agent, it had the fault that a water resisting property and lightfastness were bad. Moreover, since the color was dissolving with the molecular level, when printed in the so-called regular papers, such as a copy paper currently generally used in office, the bleeding called a mustache-like feather ring was produced and remarkable deterioration of printing quality had been caused.

[0004] The various proposals of the pitch powder type ink which connotes a coloring agent as ink, or the polymeric latex or the microcapsule of the resin dissolution mold which the so-called water pigment ink was variously proposed [ mold ] in the past in order to improve the above-mentioned fault, for example, distributed carbon black and an organic pigment, using water soluble resin as a binder-cum-a dispersant are made.

[0005] As the watercolor pigment ink for jet printers, The color particle distributed if possible by the diameter of a particle is called for. As an example of the water color ink of a concrete resin dissolution mold in the patent No. 2512861 official report (a) Fill up 2-roll milling equipment with a pigment and a polymer dispersant, and they carry out; (b) grinding, the dispersing element of a pigment and a polymer dispersant — obtaining —; — and (c) this pigment dispersing element The adjustment approach of the water ink for the ink jets containing a pigment which consists of a process distributed in an aqueous carrier medium of having the improved property in JP,3-153775,A a) — ink jet printing containing the organic solvent c wetting-agent d water which can be diluted with the solid-state pigment formulation b water containing a pigment and carboxyl group content Pori acrylic resin — service water — the sex ink constituent is proposed.

[0006] However, these techniques are the effects of the dispersant resin which is dissolving the thing effective in atomization of a pigment, tended to produce the abnormality injection by ink viscosity lifting near a nozzle, and the worst nozzle blinding with moisture evaporation of ink, and were remarkably inferior in the water resisting property of a print.

[0007] There is an advantage of viscosity lifting accompanying moisture evaporation of ink having comparatively little pitch powder type water color ink, and excelling in a water resisting property. Specifically by the ink and JP,62-95366,A containing the urethane polymer latex containing a color, it mixes with the water solution which dissolves a polymer and fat dye and contains a surface active agent further in a water-insoluble nature organic solvent at JP,58-45272,A. A solvent is evaporated after making it emulsify. The color connoted in the polymer particle The coloring matter which the included ink was proposed, and the manufacturing method of the coloring agent aqueous suspension by making boundary tension between the organic solvent at the time of capsulation and water into 10 dynes or less in JP,62-254833,A was proposed, and carried out macro capsulation similarly in JP,1-170672,A Although the recording ink to contain was proposed, it was not necessarily enough, and the distributed stability of the coloring resin distribution object obtained by them had large foaming under the effect of the surface active agent used at the time of capsulation, and was not necessarily enough. [ of the injection property of an ink jet ]

[0008] Although the image formation ingredient characterized by the particle front face currently distributed in a dispersion medium being covered in JP,3-240586,A by the resin swollen in a dispersion medium was proposed, the phase transition of sol-gel tends to occur near a room temperature, and it was easy to start the abnormalities in injection also with the not necessarily sufficient distributed stability of a particle.

[0009] In the coloring constituent for image recording which contains a pigment and resin in JP,5-247370,A, Although the coloring constituent for image recording with which a pigment is characterized by being insolubility substantially and being the pigment covered with the thin film of the hardening polymer which has a polar group to a dispersion medium is proposed Since the fixing capacity over self-dispersibility and the recording paper is insufficient in this invention for the pigment itself Although distributed stability was excellent as compared with the pigment which becomes indispensable [ the resin as a dispersant and a binder ], therefore is not covered with a hardening polymer, the injection stability as an ink jet ran short, and the fault that a water resisting property is inferior has not improved.

## BEST AVAILABLE COPY

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve is to offer the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink which was excellent in distributed stability with the diameter of a particle, and was excellent in an ink jet injection property and fixing of the capsule particle to recorded media.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of repeating research wholeheartedly, in short, this invention person etc. is making the film-forming [ which has not covered the pigment in ink ] resinous principle which it was free and was dissolved into the quantitative range which does not affect regurgitation stability and contributes to fixing of the capsule particle to recorded media, and came to solve the above-mentioned technical problem.

[0012] That is, this invention offers the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink whose resinous principle which dissolves into ink among film-forming resin is 0.01 to 2 mass % in the ink which contains the coloring microcapsule which covered the pigment with film-forming resin in an aqueous medium. By this invention, SI unit is adopted as a system of units, and weight is indicated as mass.

[0013] Ink may consist of the coloring microcapsule which covered not only the thing of this invention but the pigment with the film-forming resin which does not dissolve in a dispersion medium, the free pigment particle which does not dissolve in the dispersion medium which is not covered with film-forming resin, the free film-forming pitch powder particle which does not dissolve in the dispersion medium which has not covered the pigment, the film-forming resin which dissolved in the dispersion medium and a dispersion medium, a desiccation inhibitor used further if needed, a penetrating agent, etc.

[0014] In this invention, the description is in the point of making the film-forming resin which dissolved in the dispersion-medium slack aqueous medium existing within the optimal limits, in the above-mentioned ink configuration.

[0015] However, the fixing capacity over the recording paper of the microcapsule particle in the ink layer obtained when ink is printed by the recording paper under by 0.01 mass %, and the bonding strength of microcapsule particles are insufficient of the resinous principles which dissolve into ink among coat formation resin, consequently it is easy to produce the fault that endurance, such as friction of a print, is inferior.

[0016] On the contrary, although the fixing capacity over the recording paper of the microcapsule particle in the ink layer obtained and the bonding strength of microcapsule particles will increase when ink is printed by the recording paper if the resinous principle which dissolves into ink among coat formation resin exceeds 2 mass % In addition to the fault that time amount, i.e., time amount until the water resisting property immediately after printing is discovered, until dissolved film-forming resin insolubilizes in the record paper becomes long, coat formation resin is compared with water soluble resin, such as a macromolecule dispersant. It is easier to produce the blinding accompanying the moisture evaporation by the nozzle end face, and easy to produce the fault that ink jet injection stability gets worse.

[0017] The resinous principle which dissolves into ink among coat formation resin [ make / more preferably / 0.01 to 2 mass %, and / for example, / it / 0.1 - 1 mass % ] When ink is printed by the recording paper, while endurance, such as friction of the increase of the bonding strength of the fixing capacity and the microcapsule particles to the recording paper of the microcapsule particle in the ink layer obtained and a print, improves The blinding accompanying the moisture evaporation by the nozzle end face is also lost, and ink jet injection stability improves substantially.

[0018] In this invention, an aqueous medium means the medium which contains an organic solvent for water and water if needed as a principal component. In this invention, it is desirable to choose the appearance which does not dissolve film-forming resin as much as possible, chemical composition, the mass rate of a constituent, etc. as a dispersion-medium slack aqueous medium of ink.

[0019] In this invention, that what is necessary is just resin which forms a coat, the film-forming resin used for covering a pigment is limited to neither natural resin nor synthetic resin, various film-forming resin can use it, for example, styrene resin, acrylic resin, polyester system resin, and polyurethane system resin are mentioned.

[0020] However, in order to stabilize and distribute a coloring microcapsule in an aqueous medium, film-forming needs to have the high property of a hydrophilic property, and, for the reason, a lot of film-forming resin will often dissolve it into ink. In this case, the resin which is dissolving may promote condensation of a microcapsule by long-term storage according to the bridge formation between particles in accordance with getting twisted to the resin layer which has covered the microcapsule. Moreover, when ink jet record is performed, it lifting-comes to be easy of the abnormalities in injection with viscosity lifting of the ink accompanying the moisture evaporation by the nozzle end face, and adhesion of the ink concentrate to the nozzle circumference.

[0021] On the other hand, when the hydrophilic property of film-forming resin is low, the distributed stability in the inside of the aqueous medium of the coloring microcapsule which covered the pigment with film-forming resin becomes lower.

[0022] Then, it is often necessary to enable stable distribution in a presser foot and the aqueous medium concerned for the dissolution to the aqueous medium of film-forming resin at the minimum.

[0023] In order to make stability distribute a coloring microcapsule in an aqueous medium, using a surfactant, a dispersant, etc., there is no hydrophilic property from the first, or the approach of using scarce film-forming resin may also have it, but if it carries out from the point that a coloring image discovers the more excellent water resisting property, or a point with good regurgitation stability, it is desirable to prepare [ which contains neither a

## BEST AVAILABLE COPY

surfactant nor a dispersant ] like.

[0024] It is good to use the film-forming resin which neutralized with the neutralizer and obtained the resin which may be distributed to an aqueous medium by neutralization as an approach of preparing like which does not contain this surfactant, dispersant, etc., for example. Typically as film-forming resin which neutralized with the neutralizer and obtained the resin which may be distributed to an aqueous medium by neutralization, the film-forming resin which comes to neutralize the resin which may be distributed to an aqueous medium by neutralization by the base by the base is mentioned. In this invention, this resin that does not borrow assistance, such as a surfactant and \*\*\*\*\*, but can also distribute \*\* to stability only by itself at an aqueous medium may be called self-water-dispersion resin.

[0025] It is desirable to use the self-water-dispersion resin which neutralized it by the base as film-forming resin in this invention using the resin which has the acid number, for example. As resin which has the acid number, the thing of the acid numbers 50-180 is used, for example. In addition, the number of milligrams (mg) of the potassium hydroxide (KOH) which needs the acid number to neutralize 1g of resin is said, and it expresses with mg-KOH/g (a unit is outlined hereafter.). Although such resin can be obtained by neutralizing all or a part of acid number of resin of said specific acid number, for example, it is desirable in this case to make it pH of ink set to 7.5-9.0.

[0026] Since the hydrophilic property of resin increases remarkably, the coat of the pigment by resin tends to become inadequate by swelling etc. and it becomes easy to produce condensation and nozzle blinding of microcapsule particles when the surface hydrophilic property of a microcapsule particle is scarce, and tends to become inadequate [ distributed stability ], when the acid number is less than 50, and the acid number exceeds 180, it is unsuitable.

[0027] Since the distributed stability of a coloring microcapsule particle tends to fall when pH of ink is lower than 7.5, the coat of the pigment of a coloring microcapsule particle tends to become inadequate by swelling etc. on the other hand when pH is 9.0 or more, and it becomes easy to produce condensation and nozzle blinding of microcapsule particles, it is unsuitable.

[0028] While using the film-forming resin with which the acid number neutralized it by the base using the resin of 50-180 in considering as the ink which is doing the 0.01-2 mass % dissolution of a film-forming resinous principle the optimal, the thing from which it was made for pH of ink to be set to 7.5-9.0 shows remarkable effectiveness in this invention.

[0029] Although there is especially no limit, the molecular weight range of film-forming resin is weight average molecular weight, and its 100,000 or less or more 1000 molecular weight range is desirable. Since sufficient coat formation is not made in many cases and it becomes easy to produce nozzle blinding by condensation of microcapsule particles etc. with the molecular weight of film-forming resin being less than 10,000, it is unsuitable. In order to fully cover a pigment especially with film-forming resin, 100,000 or less [ 10,000 or more ] have the desirable molecular weight of resin.

[0030] In this invention, the self-water-dispersion resin which desirable film-forming resin is styrene resin or (meta) acrylic resin, for example, neutralized at least the copolymer of at least one monomer chosen from the group which consists of styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta), and acrylic acid (meta) in part by the base is mentioned.

[0031] (Meta) An acrylic acid is the generic name of an acrylic acid and methacrylic acid, and in this invention, although it is good if either is indispensable, more suitable film-forming resin has the structure originating in both an acrylic acid and methacrylic acid.

[0032] What is necessary is to be more few in the ratio of an acrylic acid of the monomer components which have all carboxyl groups, and just to increase the ratio of methacrylic acid more in this invention, in order to lessen more the dissolution into the aqueous medium of the self-water-dispersion resin as film-forming resin, for example.

[0033] That is, the self-water-dispersion resin as optimal film-forming resin is self-water-dispersion resin with which at least one monomer chosen from the group which consists of styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta) was used as the principal component, it is the copolymer of an acrylic acid and methacrylic acid, and more copolymerization of the meta-acrylic than an acrylic acid was carried out and which was neutralized in part at least by the base.

[0034] What is necessary is just to add neutralization, i.e., a base, to the resin which may be distributed to an aqueous medium by neutralization, in order to make pH of ink into basicity. As a base, alcoholic amines, such as triethanolamine besides alkalis, such as a hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, ammonia, triethylamine, and a morpholine, diethanolamine, and N-methyldiethanolamine, are usable, for example. It is desirable to adopt the volatile-salts radical which is extent which film-forming resin does not decompose as a base and which carries out volatility easily at an elevated temperature.

[0035] However, when the resin of the high acid number is neutralized more using a stronger base, since the solubility of the film-forming resin in the inside of ink increases more, it is desirable to adjust the strength and the amount (neutralization index) of the base used. In ink jet record, especially triethanolamines are the alcoholic amine which is a weak base at the blinding of a nozzle, the distributed stability at the time of preservation, and the water resisting property of a print since there are very few adverse effects, and the optimal base.

[0036] a neutralization index [ on this invention and as opposed to the acid radical of film-forming resin ] — 100-mol % — below a considerable amount — desirable — 60-mol % — it carries out to below a considerable amount. a neutralization index [ as opposed to / using an alcoholic amine as a base / the acid radical of film-forming resin in especially a desirable thing ] — 60-mol % — it is desirable to make it become below a considerable amount.

## BEST AVAILABLE COPY

[0037] Although especially the pigment used for the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention is not limited and each thing of well-known common use can use it, organic pigments, such as azo pigments, such as inorganic pigments, such as carbon black, black titanium oxide, a titanium white, zinc sulfide, and red ochre, and a phthalocyanine pigment, monoazo, a JISUAZO system, a phthalocyanine pigment, and a quinacridone pigment, etc. are used, for example. When obtaining a color picture, as ink, it is desirable to use a chromatic color pigment.

[0038] Although the amount of this pigment used is prepared so that it may become the amount which usually becomes 0.5 - 20 mass % in the ink obtained eventually, although it will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, it is desirable.

[0039] The organic solvent which is hard to dissolve so that may not dissolve film-forming resin can be included in ink if needed. The organic solvent used for ink is used as a desiccation inhibitor or a penetrating agent as an example.

[0040] A desiccation inhibitor gives the effectiveness of preventing desiccation of the ink in injection nozzle opening of an ink jet, and what has the boiling point more than the boiling point of the indifferent water is used. Although each thing of the well-known common use known conventionally can use it as such a desiccation inhibitor, there is polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a glycerol, for example.

[0041] Even if coat formation resin is carrying out the little dissolution of it into ink, especially a glycerol will be more desirable by being connected by strong hydrogen bond also to it at the point of preventing desiccation by the nozzle end face, at the same time it is connected by hydrogen bond strong against the coat formation resin of a microcapsule particle front face and raises the distributed stability of a microcapsule particle more.

[0042] A penetrating agent adjusts the diameter of a dot on \*\*\*\* of the ink to a record medium, or a record medium, and has the propylene oxide addition product of alkyl alcohol, such as an ethylene oxide addition product of alkyl alcohol, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, the ethylene glycol hexyl ether, and diethylene-glycol butyl ether, and the propylene glycol propyl ether, etc. as a penetrating agent, for example.

[0043] The above-mentioned organic solvent depending on combination, such as a class of film-forming resin, and concentration or the organic solvent concentration concerned in the inside of an aqueous medium. Since the resin covered to the pigment may be dissolved more than 2 mass % and an injection property may be worsened, after taking into consideration the pH range of said ink according to the class of organic solvent so that it may become below 1 mass % still more preferably below 2 mass % about the content in the inside of ink, it is necessary to control an addition.

[0044] In the case of a desiccation inhibitor, it is suitable for the addition of these organic solvents among ink to make it into 0.1 to 10 mass % in the case of one to 80 mass % and a penetrating agent.

[0045] When there are few formed elements other than the resin concerned, the approach of measuring the component which is dissolving into the ink of the film-forming resin of this invention can make a microcapsule particle able to sediment with an ultracentrifuge, can fully dry a supernatant, and can measure it as a direct nonvolatile matter. Moreover, when the solid content and the high-boiling point organic solvents other than the resin concerned exist in ink so much, a centrifugation object is fully dry, based on the difference in pyrolysis temperature, the ratio of resin and a pigment can be measure in the post heating analysis apparatus, it can convert from the ratio of the resin concerned taught to ink and a pigment, and the amount of resinous principles dissolve into ink can be calculate. The distributed object in an aqueous medium consists only of a coloring microcapsule, and especially when neither the free pigment particle which is not covered with film-forming resin nor the particle of only the film-forming resin which does not contain a pigment is included, the latter approach is highly precise and can be measured. When additives, such as a desiccation inhibitor and a penetrating agent, etc. are included in ink, the accuracy of measurement can increase more by measuring at temperature which a pigment and film-forming resin do not decompose, after carrying out desiccation clearance of the former additive.

[0046] The concrete method of obtaining the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention has the following desirable approaches, when covering a pigment using the coat formation resin which has the acid number. According to this approach, the resin distributed in the aqueous medium and the component originating in a pigment consist only of a coloring microcapsule, and even if the free pigment particle which is not covered with film-forming resin, the particle of only the film-forming resin which does not contain a pigment, and dissolved film-forming resin are included excluding neither at all, very very little ink can be obtained easily.

[0047] This approach can perform for example, following (1) - (5) in this order.

(1) Distribute a pigment to the film-forming resin which has the acid number, and obtain a solid coloring compound to it. (Kneading process)

[0048] Using kneading equipments known conventionally, such as a roll, a kneader, and a bead mill, this process is in a solution or the condition by which heating melting was carried out, can make the resin concerned able to dissolve or distribute a pigment to homogeneity, and can be performed by taking out as a solid-state kneading object (solid coloring compound) eventually.

[0049] It is desirable a distributed means by which the condition that high shearing force is relatively applied among the distributed approaches conventionally learned as a means to distribute a pigment is especially formed when the differential powder of the pigment to the resin concerned is required, and to specifically distribute under high shearing force using 2 rolls.

[0050] (2) Mix at least water, the organic solvent which dissolves the resin concerned, a base, and said solid coloring

## BEST AVAILABLE COPY

compound, and obtain the pigment suspension which some of resin concerned is dissolving at least by distribution. (Suspension process)

[0051] The organic solvent which dissolves the resin concerned is what functions as a good solvent to the resin concerned. As an organic solvent As opposed to the resin concerned It can choose suitably. For example, aromatic series system solvents, such as chlorine-based solvents, such as alcohols solvents, such as ketones, such as an acetone, dimethyl ketone, and a methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, chloroform, and a methylene chloride, benzene, and toluene, It is usable if resin, such as glycol ether system solvents, such as ester solvents, such as ethyl-acetate ester, ethylene glycol monomethyl ether, and ethylene glycol wood ether, and amides, is dissolved.

[0052] the water on which a subject functions as a poor solvent to film-forming resin in the dispersion medium used for this process — it is — ink jet record — service water — in order to use as sex ink, it is desirable to have the purity more than ion exchange water.

[0053] At this process, it is desirable that the mixed liquor of water and an organic solvent is uniform, and when not uniform, it is desirable to make an O/W mold emulsify mechanically, using a surfactant, or to use cosolvent together, to make it equalize, and to use if needed. For the reason as aforementioned, even if it uses a surfactant, it stops to the minimum.

[0054] Although you may make it only it used for them, the organic solvents which dissolve the resin concerned used if needed [ of forming a dispersion medium ] are only it, water, and a base, and when difficult to get, they use a hydrophilic organic solvent together for the pigment suspension excellent in distributed stability in part as cosolvent to the resin concerned to it, and you may make it give better emulsion stability. In addition, each the organic solvent and cosolvent which dissolve the resin concerned may use together one sort or two sorts or more.

[0055] In the case of the copolymer of at least one monomer chosen from the group which the resin concerned becomes from styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta), and acrylic acid (meta), at least one or more kinds of combination chosen from alcohols solvents, such as isopropyl alcohol, mainly as cosolvent in ketones, such as a methyl ethyl ketone, is good.

[0056] Although the ratio of this water and organic solvent will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount from which the weight ratio of water/organic solvent is set to 10 / 1 - 1/1 is desirable.

[0057] As for the film-forming resin which has the acid number which exists in the front face of a solid coloring compound according to this process, at least a part or all of that acid number is gradually neutralized by the base, and mixture will be in a suspension condition from the solid-state configuration of the compound concerned.

[0058] As the stirring approach for obtaining suspension, each technique of well-known common use can adopt, for example, it can usually suspend easily besides the stirring aerofoil of the propeller mold of one conventional shaft using the stirring aerofoil and stirring container of a configuration according to the object.

[0059] In obtaining suspension, by mere mixed stirring which big shearing force does not commit, when not atomizing, or when it is comparatively easy to condense a pigment, in addition to it, high shearing force may be given further, and a particle may be stabilized. As for re-condensation of a pigment, it is desirable to use the bead loess distribution equipment known for a high voltage homogenizer, a trade name Micro fluidizer, or a nano mizer, for example as a disperser in this case few.

[0060] (3) Make a pigment front face carry out the deposition of the film-forming resinous principle which is dissolving into pigment suspension, and obtain a microcapsule. (Reprecipitation process)

[0061] This process is a process to which the pigment front face in the pigment suspension obtained at said suspension process is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle and distributed resinous principle which exist in the suspension concerned. "Reprecipitation" of this process does not mean carrying out separation sedimentation of the particle in the half-capsule condition that a pigment or the dissolution resin concerned, and distributed resin stuck to the pigment front face, from the solvent object of suspension. Therefore, what is obtained at this process is coloring resin particle (coloring microcapsule) aqueous dispersion liquid which not the mere mixture in which the formed element and the liquid component carried out clear separation but the microcapsule which the dissolution resin concerned and distributed resin covered on the pigment front face distributed stably on the solvent object of suspension.

[0062] To the microcapsule front face in the pigment suspension of this suspension process, the deposition of resin can add the water or the aqueous medium by which for example, \*\* at least part, and the film-forming resin concerned function on the pigment suspension currently dissolved and/or distributed as a poor solvent to the resin concerned, and can perform it, or can be easily performed by carrying out by removing an organic solvent from \*\* pigment suspension to it.

[0063] However, there are also few aggregates and the method of adding further the water or the aqueous medium which functions on pigment suspension as a poor solvent to the resin concerned, and performing it is desirable. By dropping water or an aqueous medium, stirring suspension loosely, it becomes possible to make a pigment front face carry out the deposition (reprecipitation) of the resin certainly of reprecipitation, preventing generating of an aggregate.

[0064] moreover, the thing which the desiccation inhibitor is made to exist beforehand in an aqueous medium, or is added after reprecipitation in order to prevent desiccation of the obtained dispersion liquid — \*\* — it is desirable.

[0065] Thus, although the coloring resin particle of desired particle diameter is obtained according to the above-mentioned (1) kneading process (2) suspension process (3) reprecipitation process, that mean-particle-diameter



## BEST AVAILABLE COPY

range is usually 0.01–1 micrometer.

[0066] (4) Clearance and/or concentration (desolventization process) of the low-boiling point organic solvent from microcapsule dispersion liquid which were obtained at the reprecipitation process

[0067] Although the coloring resin particle water dispersion obtained at the reprecipitation process can also be used as it is, since many coloring resin particles are in a swelling condition under the effect of the organic solvent which lives together, in order to raise preservation stability more, or in order to raise the safety to a fire or a public nuisance more, it is desirable to perform desolventization further.

[0068] Thus, without destroying by fire, in aiming at a mass production, in a closed system, it can recycle and the removed organic solvent can also be reused.

[0069] This (1) All the components originating in the resin used for preparation of that and a pigment serve as aqueous dispersion liquid which consist only of a coloring microcapsule chiefly, and the coloring resin particle (coloring microcapsule) aqueous dispersion liquid pass the process of - (4) do not contain substantially three persons of a free pigment particle, the particle of only film-forming resin, and dissolved film-forming resin. However, since it is very difficult to make the film-forming resinous principle which dissolved into zero, as for the content, it is usually common to become more than dispersion-liquid configuration all 0.01 mass [ in a component ] %.

[0070] In this way, the obtained dispersion liquid usually become substantial only from the coloring microcapsule by which the pigment was covered by film-forming resin, and a dispersion medium. Content of the coloring microcapsule in dispersion liquid is usually made into ten to 40 mass % to the sum total of it and a dispersion medium. Of course, when various additives are included at an old process, it is also contained in dispersion liquid.

[0071] (5) even when the coloring resin particle water dispersion of the submicron order hardly included, excluding solvent objects other than water at all obtained according to the ink process aforementioned process remains as it is — fundamental — ink-jet-record — service-water — although it can use as sex ink, it is still more desirable to adjust ink in consideration of distributed stability and an injection property.

[0072] Adjustment of ink can carry out the additive of the surfactant for osmosis on pH regulator besides addition of said desiccation inhibitor and permeability organic solvent, and concentration adjustment and viscosity control, and distribution, defoaming and paper, antiseptics, a chelating agent, a plasticizer, an antioxidant, the ultraviolet ray absorbent, etc. if needed, for example. However, various additives need the device of stopping the amount used as much as possible to the minimum for concentration which does not carry out the real dissolution even if it chooses what does not dissolve the film-forming resin which exists in the front face of a coloring microcapsule and may dissolve this resin chiefly, using only the thing of such a property. As for a surfactant, in all the processes that are adopted not only as final adjustment but as ink preparation of this invention and in which it deals, it is desirable to make it not use at all also from viewpoints of the image obtained from ink, such as a water resisting property.

[0073] Moreover, in the case of things other than impermeability [ like glass a metal, and a film ] whose recorded media are (permeability recorded media), other water soluble resin which is different from film-forming resin in extent which does not affect injection stability can also be added.

[0074] Moreover, in order to avoid the nozzle blinding by the big and rough particle etc., centrifugal separation and filter filtration remove a big and rough particle after the desolventization process of (4), or it usually filters with the filter of a desired particle size after ink adjustment at the ink process of (5).

[0075] The coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention is employable as the printer of the ink jet recording method of well-known common use of for example, a piezo method, a method on demand, etc. Moreover, this ink can be used in case an image is formed in the charge of a recorded material of well-known common use, for example, paper, resin coat paper, the exclusive paper for ink jet record, glass, a metal, a film, pottery, etc.

[0076] The coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention is excellent in transparency, color enhancement, and distributed stability, and the application to other general ink, a coating, and a light filter is possible for it in addition to ink jet record.

[0077]

[Embodiment of the Invention] This invention includes the following operation gestalt.

1. Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink whose resinous principle which dissolves into ink among film-forming resin in ink which contains coloring microcapsule which covered pigment with film-forming resin in aqueous medium is 0.01 to 2 mass %.

[0078] 2. Said coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of 1 whose pH of ink the acid numbers of film-forming resin are 50–180, and is 7.5–9.0.

[0079] 3. Said coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of 1 and 2 whose molecular weight of film-forming resin is 10,000 or more.

[0080] 4. Said coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of 1–3 which contains glycerol in aqueous medium.

[0081] 5. Said coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of 1–4 whose acid number is self-water-dispersion resin with which it comes to neutralize some coat formation resin [ at least ] of 50–180 by base.

[0082] 6. Said 5 coloring microcapsule distributed aqueous jet ink whose base is alcoholic amine.

[0083] 7. Said 6 coloring microcapsule distributed aqueous jet ink whose alcoholic amine is triethanolamine.

[0084] 8. 60–mol% of the acid radical of film-forming resin — the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink according to claim 5 to 7 neutralized by the neutralization index below a considerable amount.

[0085] It is as follows, when the case where the gestalt of suitable operation of this invention is applied to the ink for ink jet record is made into an example and it explains.

## BEST AVAILABLE COPY

(1) To the film-forming styrene-(meta) acrylic-acid copolymer resin of weight average molecular weight 10,000-100,000 which has the acid numbers 50-180 based on a carboxyl group, use 2 rolls, distribute a pigment, and obtain a solid coloring compound.

[0086] A methyl ethyl ketone to the organic solvent of a low-boiling point which dissolves water and said resin (2) Mainly Isopropyl alcohol is used together as a water-soluble organic solvent of a low-boiling point which functions as cosolvent to said water and methyl ethyl ketone. as a base — 60-mol% of the acid radical of said film-forming resin — as the alcoholic amine of the amount which is sufficient for making self-water-dispersion said film-forming resin used as the neutralization index below a considerable amount, and a desiccation inhibitor The solution which contains a glycerol respectively and which uses water as the main solvent object is prepared, the chip of the solid coloring compound of the above (1) is mixed to it, and pigment suspension is obtained by stirring to it. More suitably, it atomizes further so that high shearing force can be given and there may be no re-condensation about suspension using the nano mizer (trademark) which is the disperser from which more sufficient suspension condition is acquired.

[0087] (3) Stirring pigment suspension, the water solution containing a glycerol is dropped and obtain the aqueous dispersion liquid which the component originating in a pigment and film-forming resin becomes only from a with an or more 0.01 mean particle diameter [ less than 1 micrometer ] coloring resin particle (coloring microcapsule) substantially.

(4) From the obtained coloring resin particle aqueous dispersion liquid, distill off a methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol and consider as the ink base.

(5) the filtration after adding the drugs for ink adjustment to the ink base and adjusting concentration and physical properties to it — carrying out — the coloring microcapsule concerned — pigment conversion — 0.5 to 20 mass %, and ink jet record of pH 7.5-11 — service water — consider as sex ink.

[0088]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. In addition, the "section" in the following examples expresses the "mass section."

[0089] (Example 1) The 2 roll kneading object of quinacridone pigment 8 section and the styrene-acrylic-acid-methacrylic acid resin (styrene / acrylic-acid / methacrylic acid = 77/10/13; molecular weight 50,000 and acid number 160) 8 section 16 section It put into the mixed solution of the water 46 section, the glycerol 4 section, the triethanolamine 1.7 section, the methyl-ethyl-ketone 18 section, and the isopropyl alcohol 8 section, and stirred at the room temperature for 3 hours, distributed processing was further performed by pressure 98MPa using the disperser nano mizer (nano mizer company make), and pigment suspension was obtained.

[0090] In the suspension 93.7 obtained section, stirring, the mixed liquor of the glycerol 6 section and the water 69 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the Magenta color coloring resin particle water dispersion was obtained. Some of methyl ethyl ketones, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last Magenta color coloring resin particle water dispersion was obtained.

[0091] add the glycerol 3 section which is a desiccation inhibitor, and the propylene glycol propyl ether 5 section which is a penetrating agent to this water distribution object 92 section, and use 1 - micrometer filter after adjust and stir so that concentration may become 2.7 mass % by pigment conversion of the coloring microcapsule in ink — a fault — carry out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0092] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.15 micrometers, and the pH was 8.4. After drying the sediment which the microcapsule particle was made to sediment on the centrifugal conditions of acceleration 9.8 km/s 2-3 hours, and was obtained using the ultracentrifuge in water color ink in 105-degree C oven for 140 hours and considering only as film-forming resin and a pigment, when it asked for the ratio of resin and a pigment with thermal-analysis equipment and asked only for the film-forming pitch dissolved into ink, it was 0.4 mass %.

[0093] This ink had neither after the storage for one year, nor an aggregate at the room temperature, stable distribution was shown, printing using a piezo type ink jet printer was stable, the obtained print did not have a blot, either, the vivid Magenta color (printing concentration 1.3) was shown, and the printing concentration after the recording paper immediately after printing is moreover immersed in purified water for 24 hours was completely changeless printing before at 1.3.

[0094]

[Effect of the Invention] Since the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention made the resinous principle which dissolves into ink among film-forming resin 0.01 to 2 mass %, it does so the exceptional remarkable technical effectiveness of excelling in distribution stability with the passage of time, and excelling also in an injection property and the image sticking tendency to recorded media.

[0095] Therefore, the ink jet injection property which is excellent in distributed stability, and does not have nozzle blinding, either, and was stabilized is made possible, without killing the features of the pitch powder type water color ink which was [ in / ink jet record ] excellent in printing quality, a water resisting property, and lightfastness.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-292143

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-103145

(22) 出願日

平成9年(1997)4月21日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田林 勲

埼玉県久喜市本町6-2-15

(72) 発明者 川合 一成

埼玉県北足立郡伊奈町寿3-78-308

(72) 発明者 土井 律子

埼玉県上尾市上尾村1089-206

(72) 発明者 井上 定広

埼玉県戸田市美女木8-16-15-101

(72) 発明者 大澤 徳恵

埼玉県北足立郡伊奈町大字小針内宿1897

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク

(57) 【要約】

【課題】 分散安定性に優れ、かつインクジェット噴射特性、被記録媒体への画像固着性に優れた水性ジェットインクを提供する。

【解決手段】 顔料を皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルを水性媒体中に含むインクにおいて、皮膜形成性樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が、0.01~2質量%であることを特徴とする着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 顔料を皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルを水性媒体中に含むインクにおいて、皮膜形成性樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が、0.01～2 質量%であることを特徴とする着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【請求項 2】 皮膜形成性樹脂の酸価が 50～180 で、かつインクの pH が 7.5～9.0 である請求項 1 記載の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【請求項 3】 皮膜形成性樹脂の分子量が 1 万以上である請求項 1 記載の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【請求項 4】 水性媒体中にグリセリンを含む請求項 1 記載の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【請求項 5】 酸価が 50～180 の皮膜形成樹脂の少なくとも一部が塩基で中和されてなる自己水分散性樹脂である請求項 1～4 記載の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【請求項 6】 塩基が、アルコールアミンである請求項 5 記載の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【請求項 7】 アルコールアミンがトリエタノールアミンである請求項 6 記載の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【請求項 8】 皮膜形成性樹脂の酸基の 60 モル%相当量以下の中和率で中和する請求項 5～7 記載の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクに関する。

**【0002】**

【従来の技術】 インクジェット記録用インクは大別すると油性インクと水性インクがあるが、油性インクは臭気・毒性の点で問題があり、水性インクが主流となりつつある。

【0003】 しかしながら、従来の水性インクの多くは着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されているコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると髭状のフェザリングと呼ばれるブリードを生じて著しい印刷品質の低下を招いていた。

【0004】 上記欠点を改良するためにいわゆる水性の顔料インクが過去に様々に提案されており、例えばバインダー兼分散剤として水溶性樹脂を用いてカーボンブラックや有機顔料を分散させた樹脂溶解型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤

を内包する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0005】 ジェットプリンター用水性顔料インクとしては、なるべく微粒子径に分散された着色剤粒子が求められており、具体的な樹脂溶解型の水性インクの例として、特許第 2 5 1 2 8 6 1 号公報では、(a) 顔料とポリマー分散剤とを 2-ロールミリング装置に充填し；

(b) 摩砕して顔料とポリマー分散剤との分散体を得；そして (c) この顔料分散体を水性キャリア媒体中に分散させる工程からなる、改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクの調整方法が、特開平 3-1 5 3 7 7 5 号公報では、a) 顔料とカルボキシル基含有ポリアクリル系樹脂とを含有する固体顔料調合物 b) 水で希釈可能な有機溶媒 c) 湿潤剤 d) 水を含有するインクジェット印刷用水性インク組成物が提案されている。

【0006】 しかしながら、これらの技術は顔料の微粒子化には有効なものの、溶解している分散剤樹脂の影響で、インクの水分蒸発に伴いノズル付近のインク粘度上昇による異常噴射や、最悪ノズル目詰まりを生じ易く、印刷物の耐水性が著しく劣っていた。

【0007】 樹脂分散型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴う粘度上昇は比較的少なく、また耐水性に優れるという利点がある。具体的には、特開昭 5 8-4 5 2 7 2 号公報では染料を含有したウレタンポリマーラテックスを含むインク組成物、特開昭 6 2-9 5 3 6 6 号公報では水不溶性有機溶媒中にポリマーと油性染料を溶解し、さらに表面活性剤を含む水溶液と混合して乳化させた後に溶媒を蒸発してポリマー粒子中に内包された染料を含むインクが提案され、特開昭 6 2-2 5 4 8 3 3 号公報ではカプセル化時の有機溶媒と水との間の界面張力を 10 ダイン以下にすることによる着色料水性懸濁液の製造法が提案され、特開平 1-1 7 0 6 7 2 号公報では同様にマイクロカプセル化した色素を含有する記録液等が提案されているが、それらで得られた着色樹脂分散物の分散安定性は必ずしも十分ではなく、またカプセル化時に使用する表面活性剤の影響で泡立ちが大きく、インクジェットの噴射特性が必ずしも十分ではなかった。

【0008】 特開平 3-2 4 0 5 8 6 号公報では分散媒中に分散している粒子表面が、分散媒に膨潤する樹脂により被覆されていることを特徴とする画像形成材料が提案されているが、室温付近でゾルゲルの相転移が起きやすく、また粒子の分散安定性も必ずしも良くなく噴射異常を起こしやすかった。

【0009】 特開平 5-2 4 7 3 7 0 号公報では顔料及び樹脂を含む画像記録用着色組成物において、顔料が、分散媒に対して実質的に不溶性であり且つ極性基を有する硬化重合体の薄膜で被覆された顔料であることを特徴とする画像記録用着色組成物が提案されているが、本発明では顔料自体に自己分散性および記録紙に対する固着能力が不足しているために、分散剤及び固着剤としての

10

20

30

40

50

樹脂が必須となり、そのため硬化重合体で被覆されていない顔料と比較して分散安定性は優れているものの、インクジェットとしての噴射安定性が不足し、耐水性が劣るという欠点は改善されなかった。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、微粒子径で分散安定性に優れ、かつインクジェット噴射特性と、被記録媒体へのカプセル粒子の固着とに優れた着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクを提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、要するに、インク中に、顔料を被覆していない、フリーで溶解した皮膜形成性樹脂成分を吐出安定性に影響を及ぼさず、かつ、被記録媒体へのカプセル粒子の固着に寄与する量的範囲にすることで、上記した課題を解決するに至った。

【0012】即ち本発明は、顔料を皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルを水性媒体中に含むインクにおいて、皮膜形成性樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が、0.01～2質量%である着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクを提供するものである。本発明では、単位系としてSI単位系を採用し、重量は質量として記載する。

【0013】インクは、本発明のものに限らず、例えば、顔料を分散媒に溶解しない皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセル、皮膜形成性樹脂で被覆されていない分散媒に溶解しないフリーの顔料粒子、顔料を被覆していない分散媒に溶解しないフリーの皮膜形成性樹脂分散粒子、分散媒に溶解した皮膜形成性樹脂、及び分散媒、更に必要に応じて用いられる乾燥防止剤、浸透剤等とから構成され得る。

【0014】本発明においては、上記インク構成において、分散媒たる水性媒体に、溶解した皮膜形成性樹脂を最適範囲内に存在させる点に特徴がある。

【0015】しかしながら、皮膜形成樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が0.01質量%未満では、インクが記録紙に印刷された時に、得られるインク層中のマイクロカプセル粒子の記録紙に対する固着能力やマイクロカプセル粒子同士の結合力が不足していて、その結果、印刷物の摩擦等の耐久性が劣るという欠点が生じ易い。

【0016】逆に、皮膜形成樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が2質量%を越えると、インクが記録紙に印刷された時に、得られるインク層中のマイクロカプセル粒子の記録紙に対する固着能力やマイクロカプセル粒子同士の結合力は増大するが、溶解した皮膜形成性樹脂が記録紙上で不溶化するまでの時間、即ち印刷直後の耐水性が発現するまでの時間が長くなるという欠点に加えて、皮膜形成樹脂は高分子分散剤等の水溶性樹脂と比較

してノズル端面での水分蒸発に伴う目詰まりがより生じ易く、インクジェット噴射安定性がより悪くなるという欠点が生じ易い。

【0017】皮膜形成樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が、例えば0.01～2質量%、より好ましくは0.1～1質量%にすることにより、インクが記録紙に印刷された時に、得られるインク層中のマイクロカプセル粒子の記録紙に対する固着能力やマイクロカプセル粒子同士の結合力が増し、印刷物の摩擦等の耐久性が向上するとともに、ノズル端面での水分蒸発に伴う目詰まりもなくなり、インクジェット噴射安定性が大幅に向上する。

【0018】本発明において水性媒体とは、水のみか、水を主成分として必要に応じて有機溶剤を含む媒体を言う。本発明においては、インクの分散媒たる水性媒体として、皮膜形成性樹脂を極力溶解しない様、化学組成及び構成成分の質量割合等を選択するのが好ましい。

【0019】本発明において、顔料を被覆するのに用いる皮膜形成性樹脂は、皮膜を形成する樹脂であればよく、天然樹脂や合成樹脂に限定されず様々な皮膜形成性樹脂が用いることができ、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂が挙げられる。

【0020】しかしながら、着色マイクロカプセルを水性媒体中に安定して分散させるには、皮膜形成性樹脂は親水性の高い性質を有している必要があり、そのためしばしば多量の皮膜形成性樹脂がインク中に溶解することになる。この場合、溶解している樹脂はマイクロカプセルを被覆している樹脂層への絡みつきに伴う粒子間架橋により、長期の保管によりマイクロカプセルの凝集を促進することがある。またインクジェット記録を行った場合には、ノズル端面での水分蒸発に伴うインクの粘度上昇やノズル周辺へのインク濃縮物の付着によって噴射異常を起こしやすくなる。

【0021】一方、皮膜形成性樹脂の親水性が低い場合には顔料を皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルの水性媒体中での分散安定性はより低くなる。

【0022】そこで、皮膜形成性樹脂の水性媒体への溶解を最小限に押さえ、かつ当該水性媒体中での安定した分散を可能とすることが、しばしば必要となる。

【0023】着色マイクロカプセルを水性媒体中に安定に分散させるには、例えば界面活性剤や分散剤等を用いて、もともと親水性が無いかがそれが乏しい皮膜形成性樹脂を用いるという方法もあり得るが、着色画像がより優れた耐水性を発現する点や吐出安定性が良好な点からすれば、界面活性剤や分散剤等を含まない様に調製するのが好ましい。

【0024】この界面活性剤や分散剤等を含まない様に調製する方法としては、例えば、中和により水性媒体に分散し得る樹脂を中和剤により中和して得た皮膜形成性

10

20

30

40

50

樹脂を用いるのが良い。中和により水性媒体に分散し得る樹脂を中和剤により中和して得た皮膜形成性樹脂としては、典型的には、塩基による中和により水性媒体に分散し得る樹脂を塩基で中和してなる皮膜形成性樹脂が挙げられる。本発明では、界面活性剤や分散剤等などの助けを借りずとも、それ自体のみで、水性媒体に安定に分散できるこの樹脂を、自己水分散性樹脂と呼ぶ場合がある。

【0025】本発明では、例えば酸価を有する樹脂を用いて、それを塩基で中和した自己水分散性樹脂を皮膜形成性樹脂として用いるのが好ましい。酸価を有する樹脂としては、例えば酸価50～180のものが用いられる。尚、酸価とは、樹脂1gを中和するのに必要な水酸化カリウム(KOH)のミリグラム(mg)数を言い、 $\text{mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ で表す(以下、単位は略記する。)。この様な樹脂は、例えば前記特定酸価の樹脂の酸価の全て又は一部を中和することにより得ることが出来るが、この際は、インクのpHが7.5～9.0となる様にすることが好ましい。

【0026】酸価が50未満の場合はマイクロカプセル粒子の表面親水性が乏しく、分散安定性が不十分となり易く、酸価が180を越える場合には樹脂の親水性が著しく高まり、樹脂による顔料の被覆が膨潤等により不十分となり易く、マイクロカプセル粒子同士の凝集やノズル目詰まりを生じやすくなるために不適當である。

【0027】一方、インクのpHが7.5より低い場合には、着色マイクロカプセル粒子の分散安定性は低下し易く、pHが9.0以上の場合には着色マイクロカプセル粒子の顔料の被覆が膨潤等により不十分となり易く、マイクロカプセル粒子同士の凝集やノズル目詰まりを生じやすくなるために不適當である。

【0028】最適には、皮膜形成性樹脂成分を0.01～2質量%溶解しているインクとするに当たって、酸価が50～180の樹脂を用いて、それを塩基で中和した皮膜形成性樹脂を用いるとともに、インクのpHが7.5～9.0となる様にしたものが、本発明において著しい効果を示す。

【0029】皮膜形成性樹脂の分子量範囲は、特に制限はないが、重量平均分子量で、1000以上10万以下の分子量範囲が好ましい。皮膜形成性樹脂の分子量が、1万未満であると十分な皮膜形成がなされない場合が多く、マイクロカプセル粒子同士の凝集等によりノズル目詰まりを生じやすくなるために不適當である。特に皮膜形成性樹脂で顔料を十分に被覆するには、樹脂の分子量が1万以上10万以下が好ましい。

【0030】本発明において、好ましい皮膜形成性樹脂は、スチレン系樹脂または(メタ)アクリル系樹脂であり、例えばスチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ)アクリル酸との共重合体を塩基で少

なくとも一部中和した自己水分散性樹脂が挙げられる。

【0031】(メタ)アクリル酸は、アクリル酸とメタアクリル酸の総称であり、本発明では、いずれか一方が必須であればよいが、より好適な皮膜形成性樹脂は、アクリル酸およびメタアクリル酸の両方に由来する構造を有しているものである。

【0032】本発明においては、例えば皮膜形成性樹脂としての自己水分散性樹脂の水性媒体中への溶解をより少なくするには、全てのカルボキシル基を有する単量体成分のうちの、アクリル酸の比率をより少なく、メタアクリル酸の比率をより増せばよい。

【0033】即ち、最適な皮膜形成性樹脂としての自己水分散性樹脂は、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーを主成分とし、アクリル酸とメタアクリル酸との共重合体であって、メタアクリルがアクリル酸より多く共重合された、塩基で少なくとも一部中和した自己水分散性樹脂である。

【0034】インクのpHを塩基性にするには、中和により水性媒体に分散し得る樹脂に対して中和、即ち塩基を加えればよい。塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミンが使用可能である。塩基としては、皮膜形成性樹脂が分解しない程度の高温で容易に揮発性する、揮発性塩基を採用するのが好ましい。

【0035】しかしながら、より高酸価の樹脂をより強い塩基を用いて中和を行うと、インク中での皮膜形成性樹脂の溶解度がより高まることから、塩基の強さや使用量(中和率)を調節することが好ましい。インクジェット記録においては、ノズルの目詰まりや保存時の分散安定性、印刷物の耐水性に悪影響が極めて少ないため、弱塩基であるアルコールアミン、特にトリエタノールアミンは最適な塩基である。

【0036】本発明においては、皮膜形成性樹脂の酸基に対する中和率が100モル%相当量以下、好ましくは、60モル%相当量以下とする。特に好ましいのは、アルコールアミンを塩基として用いて、皮膜形成性樹脂の酸基に対する中和率が60モル%相当量以下となる様にするのが好ましい。

【0037】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクに用いられる顔料は、特に限定されるものではなく、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばカーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料や、フタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料等が用いられる。カラー画像を得る場合には、インクとして

は、有彩色顔料を用いるのが好ましい。

【0038】かかる顔料の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られるインク中で、通常0.5～20質量%となるような量となる様に調製するのが好ましい。

【0039】インクには、必要に応じて、皮膜形成性樹脂を溶解しない様な、或いは溶解し難い有機溶剤を含ませることが出来る。インクに用いられる有機溶剤は、一例として乾燥防止剤や浸透剤として用いられる。

【0040】乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり、通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。このような乾燥防止剤としては、従来知られている公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類等がある。

【0041】特にグリセリンは、マイクロカプセル粒子表面の皮膜形成樹脂に強い水素結合により結びついてマイクロカプセル粒子の分散安定性をより高めると同時に、仮にインク中に皮膜形成樹脂が少量溶解していたとしてもそれに対しても強い水素結合で結びつくことによって、ノズル端面での乾燥を防止するという点でより好ましい。

【0042】浸透剤は記録媒体へのインクの浸透や記録媒体上でのドット径の調整を行うものであり、浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等がある。

【0043】上記有機溶剤は、皮膜形成性樹脂の種類や濃度、或いは水性媒体中での当該有機溶剤濃度等の組合せによっては、顔料に被覆している樹脂を2質量%以上溶解し噴射特性を悪くする場合があることから、有機溶剤の種類に応じてインク中での含有量を2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下になるように、前記インクのpH範囲を考慮した上で添加量を抑制する必要がある。

【0044】これら有機溶剤の添加量は、インク中、乾燥防止剤の場合は1～80質量%、浸透剤の場合は0.1～10質量%とするのが好適である。

【0045】本発明の皮膜形成性樹脂のインク中に溶解している成分を測定する方法は、当該樹脂以外の固形成分が少ない場合には、例えば超遠心分離機にてマイクロカプセル粒子を沈降させ、上澄み液を十分に乾燥して直接不揮発分として測定することが出来る。また当該樹脂以外の固形分や高沸点有機溶剤が多量にインク中に存在

する場合には、遠心沈降物を十分に乾燥し、その後熱分析装置にて、熱分解温度の差異に基づいて、樹脂と顔料の比率を測定し、インクに仕込んだ当該樹脂と顔料の比率から換算して、インク中に溶解している樹脂成分量を求めることが出来る。後者の方法は、水性媒体中の分散物が、着色マイクロカプセルのみからなり、皮膜形成性樹脂で被覆されていないフリーの顔料粒子や、顔料を含まない皮膜形成性樹脂のみの粒子を含まない場合には、特に高精度で測定出来る。インク中に、乾燥防止剤、浸透剤等の添加剤などを含んでいる場合には、顔料と皮膜形成性樹脂が分解しない様な温度で、前者添加剤を乾燥除去してから測定を行うことで、より測定精度は増すことが出来る。

【0046】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクを得る具体的な方法は、酸価を有する皮膜形成樹脂を用いて顔料を被覆する場合には以下の方法が好ましい。この方法によれば、水性媒体中に分散した樹脂と顔料に由来する成分が、着色マイクロカプセルのみからなり、皮膜形成性樹脂で被覆されていないフリーの顔料粒子や、顔料を含まない皮膜形成性樹脂のみの粒子や、溶解した皮膜形成性樹脂をいずれも全く含まないか、含んでいても極めて極少量であるインクを容易に得ることが出来る。

【0047】この方法は、例えば次の(1)～(5)をこの順に行うことが出来る。

(1) 酸価を有する皮膜形成性樹脂に、顔料を分散して固形着色コンパウンドを得る。(混練工程)

【0048】この工程は、例えば従来知られているロールやニーダーやピーズミル等の混練装置を用いて、溶液や加熱熔融された状態で、顔料を、当該樹脂に均一に溶解または分散させ、最終的に固体混練物(固形着色コンパウンド)として取り出すことにより行うことが出来る。

【0049】特に当該樹脂への顔料の微分散が必要な場合には、顔料を分散する手段として、従来知られている分散方法のうち、相対的に高せん断力のかかる状態が形成される分散手段、具体的には2本ロールを用いて高せん断力下で分散を行うことが好ましい。

【0050】(2) 少なくとも、水、当該樹脂を溶解する有機溶剤、塩基、前記固形着色コンパウンドを混合し、分散によって少なくとも当該樹脂の一部が溶解している顔料懸濁液を得る。(懸濁工程)

【0051】当該樹脂を溶解する有機溶剤は当該樹脂に対して良溶媒として機能するものであり、有機溶剤としては、当該樹脂に対して適宜選択することが出来、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルエステル等のエステル系溶剤、エ

チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、アミド類等樹脂を溶解させるものであれば使用可能である。

【0052】本工程に用いられる分散媒は、主体は皮膜形成性樹脂に対しては貧溶媒として機能する水であり、インクジェット記録用水性インクとして用いるため、イオン交換水以上の純度を有することが好ましい。

【0053】本工程では、水及び有機溶剤の混合液が均一であることが好ましく、均一でない場合は、必要に応じて、界面活性剤を用いるか、あるいは機械的にO/W型に乳化させるか、助溶剤を併用して均一化させて用いることが好ましい。前記の通りの理由により、界面活性剤は用いたとしても、最小限に止める。

【0054】分散媒を形成する、必要に応じて用いられる当該樹脂を溶解する有機溶剤は、そののみを用いる様にしてもよいが、それと水と塩基のみで、分散安定性に優れた顔料懸濁液を得難い場合には、それに、当該樹脂に対して親水性有機溶剤を、助溶剤として一部併用してより良い乳化安定性を持たせる様にしてもよい。尚、当該樹脂を溶解する有機溶剤及び助溶剤は、いずれも1種又は2種以上を併用してもよい。

【0055】当該樹脂が、例えばスチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ)アクリル酸との共重合体の場合には、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤を主として、助溶剤としてイソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせが良い。

【0056】かかる水と有機溶剤の比率は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、水/有機溶剤の重量比が10/1~1/1となるような量が好ましい。

【0057】この工程により、固形着色コンパウンドの表面に存在する、酸価を有する皮膜形成性樹脂は、徐々に、塩基により、その酸価の少なくとも一部又は全部が中和され、当該コンパウンドの固体形状から、混合物は懸濁状態となる。

【0058】懸濁液を得るための攪拌方法としては、公知慣用の手法がいずれも採用でき、例えば従来の1軸のプロペラ型の攪拌翼の他に、目的に応じた形状の攪拌翼や攪拌容器を用いて、通常は、容易に懸濁可能である。

【0059】懸濁液を得るに当たって、大きなせん断力が働かない単なる混合攪拌では微粒子化しない場合や、顔料が比較的凝集しやすい場合には、それに加えて更に高せん断力を与えて微粒子の安定化を行っても良い。この場合の分散機としては、例えば高圧ホモナイザーや、商品名マイクロフルイダイザーやナノマイザーで知られるピーズレス分散装置等を用いるのが、顔料の再凝集が少なく好ましい。

【0060】(3) 顔料懸濁液中に溶解している皮膜形成性樹脂成分を、顔料表面に沈着させてマイクロカプセルを得る。(再沈殿工程)

【0061】本工程は、前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、当該懸濁液中に存在する溶解樹脂成分及び分散樹脂成分を沈着させる工程である。本工程の「再沈殿」とは、顔料、或いは当該溶解樹脂や分散樹脂が顔料表面に吸着した半カプセル状態の粒子を懸濁液の液媒体から、分離沈降させることを意味するものではない。従って、この工程で得られるものは、固形成分と液体成分とが明らか分離した単なる混合物ではなく、当該溶解樹脂や分散樹脂が顔料表面に被覆したマイクロカプセルが懸濁液の液媒体に安定的に分散した着色樹脂粒子(着色マイクロカプセル)水性分散液である。

【0062】この懸濁工程の顔料懸濁液中のマイクロカプセル表面へ樹脂の沈着は、例えば、①少なくとも一部、当該皮膜形成性樹脂が溶解及び/又は分散している顔料懸濁液に、当該樹脂に対して貧溶媒として機能する水または水性媒体を加えて行か、及び/又は、②顔料懸濁液から有機溶剤を除去して行うことによって容易に行うことが出来る。

【0063】しかしながら、顔料懸濁液に、当該樹脂に対して貧溶媒として機能する水または水性媒体をさらに加えて行か方法が、凝集物も少なく好ましい。再沈殿は懸濁液を緩く攪拌しながら水または水性媒体を滴下することによって、凝集物の発生を防止しながら顔料表面に樹脂を確実に沈着(再沈殿)させることが可能となる。

【0064】また得られた分散液の乾燥を防止するために、乾燥防止剤を水性媒体中に前もって存在させておくか、再沈殿後に添加することが好ましい。

【0065】この様にして、上記(1)混練工程(2)懸濁工程(3)再沈殿工程によって、所望の粒子径の着色樹脂粒子が得られるが、通常その平均粒子径範囲は、0.01~1μmである。

【0066】(4)再沈殿工程で得られたマイクロカプセル分散液からの低沸点有機溶剤の除去及び/または濃縮(脱溶剤工程)

【0067】再沈殿工程で得られた着色樹脂粒子水分散液はそのまま用いることもできるが、共存している有機溶剤の影響で着色樹脂粒子が膨潤状態にある場合が多いため、保存安定性をより向上させるためや、或いはより火災や公害に対する安全性を高めるために、更に脱溶剤を行うことが好ましい。

【0068】この様にして除去された有機溶剤は、例えば連続生産を目的とする場合には、焼却することなく、閉鎖系にてリサイクルして再利用することも出来る。

【0069】この(1)~(4)の工程を経て得た、着色樹脂粒子(着色マイクロカプセル)水性分散液は、その調製に用いた樹脂と顔料に由来する全成分が、専ら着色マイクロカプセルのみからなる水性分散液となり、



フリーの顔料粒子、皮膜形成性樹脂のみの粒子及び溶解した皮膜形成性樹脂の三者を実質的に含まないものである。しかしながら、溶解した皮膜形成性樹脂成分をゼロとするのは極めて困難なため、通常その含有率は分散液構成全成分中 0.01 質量%以上となるのが一般的である。

【0070】こうして得られた分散液は、通常、顔料が皮膜形成性樹脂で被覆された着色マイクロカプセルと、分散媒のみから実質的になる。分散液中の着色マイクロカプセルの含有率は、それと分散媒の合計に対して、通常、10~40 質量%とする。勿論、これまでの工程で各種添加剤を含めた場合には、分散液中にはそれらも含まれる。

#### 【0071】(5) インク工程

前記工程によって得られる、水以外の液媒体を全く含まないか、或いはほとんど含まない、サブミクロンオーダーの着色樹脂粒子水分散液は、そのままでも基本的にインクジェット記録用水性インクとして用いることが出来るが、更に、分散安定性、噴射特性を考慮してインクの調整を行うことが好ましい。

【0072】インクの調整は、例えば、前記乾燥防止剤や浸透性有機溶剤の添加、濃度調整・粘度調整の他、pH 調整剤、分散・消泡・紙への浸透のための界面活性剤、防腐剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を必要に応じて添加剤することができる。但し、各種添加剤は、着色マイクロカプセルの表面に存在する皮膜形成性樹脂を溶解しないものを選択して専らその様な性質のもののみを用いるか、同樹脂を溶解しうるものであっても実質溶解しない様な濃度にその使用量を極力最小限に止める等の工夫が必要である。界面活性剤は、最終的な調整のみならず、本発明のインク調製に採用されるうる工程の全てにおいて、全く用いない様にするのが、インクから得られる画像の耐水性等の観点からも好ましい。

【0073】また、被記録媒体がガラス・金属・フィルムの様な不浸透性以外のもの（浸透性被記録媒体）の場合には、噴射安定性に影響を及ぼさない程度に、皮膜形成性樹脂とは異なる、他の水溶性樹脂も添加することもできる。

【0074】また、粗大粒子によるノズル目詰まり等を回避するために、通常は、(4)の脱溶剤工程後に遠心分離やフィルター過により粗大粒子を除去するか、(5)のインク工程でインク調整後に所望の粒径のフィルターで濾過する。

【0075】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクは、例えばピエゾ方式やオンデマンド方式等の公知慣用のインクジェット記録方式のプリンターに採用することが出来る。また、同インクは、公知慣用の被記録材料、例えば紙、樹脂コート紙、インクジェット記録用専用紙、ガラス、金属、フィルム、陶磁器等に

画像を形成する際に使用することが出来る。

【0076】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクは、透明性、発色性、分散安定性に優れており、インクジェット記録以外に、他のインク一般、塗料、カラーフィルターへの応用が可能である。

#### 【0077】

【発明の実施の形態】本発明は次の実施形態を含む。

1. 顔料を皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルを水性媒体中に含むインクにおいて、皮膜形成性樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が、0.01~2 質量%である着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0078】2. 皮膜形成性樹脂の酸価が 50~180 で、かつインクの pH が 7.5~9.0 である前記 1 の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0079】3. 皮膜形成性樹脂の分子量が 1 万以上である前記 1 および 2 の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0080】4. 水性媒体中にグリセリンを含む前記 1~3 の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0081】5. 酸価が 50~180 の皮膜形成樹脂の少なくとも一部が塩基で中和されてなる自己水分散性樹脂である前記 1~4 の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0082】6. 塩基が、アルコールアミンである前記 5 の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0083】7. アルコールアミンがトリエタノールアミンである前記 6 の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0084】8. 皮膜形成性樹脂の酸基の 60 モル%相当量以下の中和率で中和する請求項 5~7 記載の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0085】本発明の好適な実施の形態を、インクジェット記録用インクに適用した場合を例にして説明すると、以下の通りである。

(1) カルボキシル基に基づく酸価 50~180 を有する、重量平均分子量 1~10 万の皮膜形成性スチレン（メタ）アクリル酸共重合体樹脂に、顔料を二本ロールを用いて分散して、固形着色コンパウンドを得る。

【0086】(2) 水、前記樹脂を溶解する低沸点の有機溶剤にメチルエチルケトンを中心として、前記水とメチルエチルケトンに対して助溶剤として機能する低沸点の水溶性有機溶剤としてイソプロピルアルコールを併用して、塩基として前記皮膜形成性樹脂の酸基の 60 モル%相当量以下の中和率となる、前記皮膜形成性樹脂を自己水分散性とするに足る量のアルコールアミン、乾燥防止剤としてグリセリンを各々含む、水を主液媒体とする溶液を調製し、それに、前記 (1) の固形着色コンパウンドのチップを混合し、攪拌によって顔料懸濁液を得る。

より好適には懸濁液を、高せん断力を与えることが出来、より充分な懸濁状態が得られる分散機であるナノマイザー（商標）を用いて、再凝集が無い様に、さらに微粒子化を行う。

【0087】（3）顔料懸濁液を攪拌しながら、グリセリンを含む水溶液を滴下し、顔料と皮膜形成性樹脂に由来する成分が、実質的に平均粒子径0.01以上1 $\mu$ m未満の着色樹脂粒子（着色マイクロカプセル）のみからなる水性分散液を得る。

（4）得られた着色樹脂粒子水性分散液から、メチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、インクベースとする。

（5）インクベースに、インク調整用薬剤を加え、濃度・物性を調整した後、ろ過を行い、当該着色マイクロカプセルが顔料換算で0.5～20質量%、pH7.5～11のインクジェット記録用水性インクとする。

【0088】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は『質量部』を表わす。

【0089】（実施例1）キナクリドン顔料8部とスチレン-アクリル酸-メタアクリル酸樹脂（スチレン/アクリル酸/メタアクリル酸=77/10/13；分子量5万・酸価160）8部の二本ロール混練物16部を、水46部、グリセリン4部、トリエタノールアミン1.7部、メチルエチルケトン18部、イソプロピルアルコール8部の混合溶液に入れ、室温で3時間攪拌し、更に分散機ナノマイザー（ナノマイザー社製）を用いて圧力98MPaで分散処理を行い、顔料懸濁液を得た。

【0090】得られた懸濁液93.7部に、攪拌しながら、グリセリン6部と水69部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、マゼンタ色着色樹脂粒子水分散液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコール及び水の一部を留去し、最終のマゼンタ色着色樹脂粒子水

分散液を得た。

【0091】この水分散物92部に乾燥防止剤であるグリセリン3部、浸透剤であるプロピレングリコールプロピルエーテル5部を加え、インク中の着色マイクロカプセルの顔料換算で、濃度が2.7質量%になるように調整・攪拌した後、1 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0092】得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.15 $\mu$ mの平均粒子径を有しておりそのpHは8.4であった。水性インクを超遠心分離機を用いて加速度9.8km/s<sup>2</sup>・3時間の遠心条件でマイクロカプセル粒子を沈降させ、得られた沈降物を105℃のオーブンで140時間乾燥させて、皮膜形成性樹脂と顔料のみとした後、熱分析装置で樹脂と顔料の比を求め、インク中に溶解している皮膜形成性樹脂分のみを求めたところ、0.4質量%であった。

【0093】このインクは、室温で1年間の保管後も凝集物もなく安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物は滲みもなく鮮やかなマゼンタ色（印刷濃度1.3）を示し、しかも印刷直後の記録紙を精製水に24時間浸漬した後の印刷濃度は1.3で印刷前と全く変化がなかった。

【0094】

【発明の効果】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクは、皮膜形成性樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分を、0.01～2質量%としたので、経時分散安定性に優れ、かつ噴射特性、被記録媒体への画像固着性にも優れるという格別顕著な技術的效果を奏する。

【0095】従って、インクジェット記録において例えば印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。